

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年2月27日(27.02.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/040163 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 2/16 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 10/0566 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/032534

(22) 国際出願日: 2019年8月21日(21.08.2019)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2018-157497 2018年8月24日(24.08.2018) JP

(71) 出願人: 日本ゼオン株式会社 (ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 浅井 一輝 (ASAI Kazuki); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 秋田 康宏 (AKITA Yasuhiro); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 園部 健矢 (SONOBE Kenya); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 杉 村 憲 司 (SUGIMURA Kenji); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目2番1号 霞が関コモンゲート西館36階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: SLURRY COMPOSITION FOR FUNCTIONAL LAYER OF NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY, SEPARATOR FOR NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY, AND NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水系二次電池機能層用スラリー組成物、非水系二次電池用セパレータおよび非水系二次電池

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a slurry composition for a functional layer, with which it is possible to form a functional layer capable of strong adhesion to a separator substrate and which can also increase the rate characteristics of a secondary battery comprising a separator having the functional layer. This slurry composition for a functional layer contains a binder and a melamine compound. The binder is a polymer having at least one type of functional group selected from the group consisting of a carboxylic acid group, a hydroxyl group, an amino group, an epoxy group, an oxazoline group, a sulfonic acid group, a nitrile group and an amide group. The volume average particle diameter of the melamine compound is 20-300 nm. The proportion of the melamine compound relative to the total mass of the binder and the melamine compound is 0.5-85 mass%.

(57) 要約: 本発明は、セパレータ基材に対して強固に密着しうる機能層を形成可能であると共に、当該機能層を有するセパレータを備える二次電池のレート特性を高めることも可能な機能層用スラリー組成物の提供を目的とする。本発明の機能層用スラリー組成物は、結着材およびメラミン化合物を含む。前記結着材が、カルボン酸基、ヒドロキシル基、アミノ基、エポキシ基、オキサゾリン基、スルホン酸基、ニトリル基、およびアミド基からなる群から選択される少なくとも1種の官能基を有する重合体であり、前記メラミン化合物の体積平均粒子径が20nm以上300nm以下であり、そして、前記結着材と前記メラミン化合物の合計中に占めるメラミン化合物の割合が、0.5質量%以上85質量%以下である。

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

非水系二次電池機能層用スラリー組成物、非水系二次電池用セパレータおよび非水系二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、非水系二次電池機能層用スラリー組成物、非水系二次電池用セパレータおよび非水系二次電池に関するものである。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池などの非水系二次電池（以下、「二次電池」と称する場合がある。）は、小型で軽量、且つエネルギー密度が高く、更に繰り返し充放電が可能という特性があり、幅広い用途に使用されている。

[0003] 二次電池は、一般に、電極（正極および負極）、並びに、正極と負極とを隔離して正極と負極との間の短絡を防ぐセパレータを備えている。ここで、セパレータとしては、セパレータ基材の表面に、耐熱性および強度を向上させるための多孔膜層や、電極との接着性の向上を目的とした接着層など、電池部材に所定の機能を付与するための層（以下、これらを総称して「非水系二次電池用機能層」または「機能層」と称する場合がある。）を設けてなるセパレータが従来から使用されている（例えば、特許文献1参照）。

[0004] そして、機能層は、例えば、結着材などの成分を含む非水系二次電池機能層用スラリー組成物を、セパレータ基材などの基材上に塗布し、基材上の塗膜を乾燥することで形成される。

例えば、特許文献1では、非導電性粒子と、総酸基量が所定の範囲内である酸基含有重合体と、カルボジイミド化合物を含む組成物を用いてセパレータ基材上に多孔膜を形成する技術が開示されている。そして、特許文献1によれば、上述の多孔膜を備えるセパレータを用いることで、リチウムイオン二次電池の低温出力特性およびサイクル特性を向上させることができる。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2015-144084号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] ここで、上記従来の機能層を備えるセパレータには、機能層とセパレータ基材をより強固に密着させつつ、二次電池に一層優れたレート特性を発揮させることが求められていた。

[0007] そこで、本発明は、セパレータ基材に対して強固に密着しうる機能層を形成可能であると共に、当該機能層を有するセパレータを備える非水系二次電池のレート特性を高めることも可能な非水系二次電池機能層用スラリー組成物の提供を目的とする。

また、本発明は、機能層とセパレータ基材が強固に密着しており、且つ非水系二次電池に優れたレート特性を発揮させ得る非水系二次電池用セパレータの提供を目的とする。

そして、本発明は、レート特性に優れる非水系二次電池の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者は、上記課題を解決することを目的として鋭意検討を行った。そして、本発明者は、所定の官能基を有する重合体からなる結着材と、体積平均粒子径が所定の範囲内であるメラミン化合物を含み、結着材とメラミン化合物の合計中に占めるメラミン化合物の割合が所定の範囲内であるスラリー組成物を用いて、セパレータ基材上に機能層を形成すれば、当該機能層をセパレータ基材に強固に密着させつつ、当該機能層を有するセパレータによって、二次電池に優れたレート特性を発揮させ得ることを見出し、本発明を完成させた。

[0009] 即ち、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明の非水系二次電池機能層用スラリー組成物は結着材およびメラミ

ン化合物を含み、前記結着材が、カルボン酸基、ヒドロキシル基、アミノ基、エポキシ基、オキサゾリン基、スルホン酸基、ニトリル基、およびアミド基からなる群から選択される少なくとも1種の官能基を有する重合体であり、前記メラミン化合物の体積平均粒子径が20nm以上300nm以下であり、そして、前記結着材と前記メラミン化合物の合計中に占めるメラミン化合物の割合が、0.5質量%以上85質量%以下である、ことを特徴とする。このように、上述した少なくとも何れかの官能基を有する重合体からなる結着材と、体積平均粒子径が上述した範囲内であるメラミン化合物を含み、そして結着材とメラミン化合物の合計中に占めるメラミン化合物の割合が上述した範囲内であるスラリー組成物を用いれば、セパレータ基材に強固に密着しうる機能層を作製することができる。そして、当該機能層を備えるセパレータを用いれば、二次電池に優れたレート特性を発揮させることができる。

なお、本発明において、メラミン化合物の「体積平均粒子径」は、本明細書の実施例に記載の方法を用いて測定することができる。

[0010] ここで、本発明の非水系二次電池機能層用スラリー組成物は、前記結着材の体積平均粒子径が、20nm以上300nm以下であることが好ましい。結着材の体積平均粒子径が上述した範囲内であれば、機能層をセパレータ基材に一層強固に密着させつつ、二次電池のレート特性を更に向上させることができる。

なお、本発明において、結着材の「体積平均粒子径」は、本明細書の実施例に記載の方法を用いて測定することができる。

[0011] そして、本発明の非水系二次電池機能層用スラリー組成物は、更に、非導電性粒子を含むことができる。非導電性粒子を含むスラリー組成物を用いて機能層を形成すれば、当該機能層を備えるセパレータの耐熱性および強度を向上させることができる。

[0012] また、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明の非水系二次電池用セパレータは、セパレータ基材と、前記セパレータ基材上に機能層を備える非水系二次電池用セパレータであって、前記

機能層が、上述した何れかの非水系二次電池機能層用スラリー組成物の乾燥物であることを特徴とする。上述した何れかのスラリー組成物を乾燥して得られる機能層は、セパレータ基材に強固に密着しうる。そして、当該機能層を備えるセパレータを用いれば、二次電池に優れたレート特性を発揮させることができる。

[0013] ここで、本発明の非水系二次電池用セパレータは、前記セパレータ基材の内部に、前記乾燥物の一部が存在することが好ましい。セパレータ基材と、スラリー組成物の乾燥物からなる機能層とを備える本発明のセパレータにおいて、スラリー組成物の乾燥物が、機能層を形成すると共に、当該機能層と連続してセパレータ基材の内部にも存在することで、機能層をセパレータ基材と一層強固に密着させることができる。

なお、本発明において、「セパレータ基材の内部に、非水系二次電池機能層用スラリー組成物の乾燥物の一部が存在する」ことは、本明細書の実施例に記載の方法を用いて確認することができる。

そして、本発明の非水系二次電池用セパレータにおいて、前記セパレータ基材は、ポリオレフィン樹脂と芳香族ポリアミド樹脂の少なくとも一方を含む微多孔膜、またはポリオレフィン樹脂と芳香族ポリアミド樹脂の少なくとも一方を含む不織布であることが好ましい。セパレータ基材として、ポリオレフィン樹脂および／または芳香族ポリアミド樹脂の少なくとも一方を含む微多孔膜、若しくは、ポリオレフィン樹脂および／または芳香族ポリアミド樹脂の少なくとも一方を含む不織布を用いることで、二次電池のサイクル特性を高めつつ、レート特性を更に向上させることができる。

[0014] また、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明の非水系二次電池は、正極、負極、セパレータ、および電解液を備え、前記セパレータが、上述した非水系二次電池用セパレータの何れかである。上述した何れかの非水系二次電池用セパレータを備える二次電池は、レート特性に優れる。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、セパレータ基材に対して強固に密着しうる機能層を形成可能であると共に、当該機能層を有するセパレータを備える非水系二次電池のレート特性を高めることも可能な非水系二次電池機能層用スラリー組成物を提供することができる。

また、本発明によれば、機能層とセパレータ基材が強固に密着しており、且つ非水系二次電池に優れたレート特性を発揮させ得る非水系二次電池用セパレータを提供することができる。

そして、本発明によれば、レート特性に優れる非水系二次電池を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

ここで、本発明の非水系二次電池機能層用スラリー組成物は、非水系二次電池内において、補強および／または接着などの機能を担う機能層の形成に用いることができる。そして、本発明の非水系二次電池用セパレータは、セパレータ基材と、当該セパレータ基材の少なくとも一方の面に、本発明の非水系二次電池機能層用スラリー組成物を用いて形成される機能層とを備える。更に、本発明の非水系二次電池は、本発明の非水系二次電池用セパレータを備える。

[0017] (非水系二次電池機能層用スラリー組成物)

本発明のスラリー組成物は、結着材と、メラミン化合物とが、溶媒中に溶解および／または分散してなる組成物である。なお、本発明のスラリー組成物は、結着材、メラミン化合物、および溶媒以外の成分（その他の成分）を含有していてもよい。

ここで、本発明のスラリー組成物に含まれる結着材は、カルボン酸基、ヒドロキシル基、アミノ基、エポキシ基、オキサゾリン基、スルホン酸基、ニトリル基、およびアミド基からなる群から選択される少なくとも1種の官能基を有する重合体である。また、本発明のスラリー組成物に含まれるメラミン化合物の体積平均粒子径は、20 nm～300 nmの範囲内である。更に

、本発明のスラリー組成物は、結着材の配合量とメラミン化合物の配合量の合計100質量%に占めるメラミン化合物の配合量の割合が、0.5質量%以上85質量%以下である。

[0018] そして、本発明のスラリー組成物の乾燥物からなる機能層をセパレータ基材上に設ければ、セパレータを構成する機能層とセパレータ基材を強固に密着させることができる。加えて、当該セパレータを用いれば、二次電池に優れたレート特性を発揮させることができる。なお、本発明のスラリー組成物を用いて機能層を形成することで、機能層とセパレータ基材の密着性を高めつつ、二次電池に優れたレート特性を発揮させることができる理由は、明らかではないが、以下の通りであると推察される。

すなわち、本発明のスラリー組成物は、結着材の配合量とメラミン化合物の配合量の合計中、メラミン化合物の配合量が0.5質量%以上85質量%以下を占めることで、上述した官能基を有する結着材とメラミン化合物とが水素結合等で良好に相互作用するためと推察されるが、メラミン化合物と結着材が共同して優れた結着能を発揮する。

更に、本発明のスラリー組成物に含まれるメラミン化合物は、上述した範囲内の体積平均粒子径を有することで、良好な分散性を発揮する。このようにメラミン化合物が良好に分散しうること、メラミン化合物と相互作用しう結着材の偏在も抑制され、セパレータ基材上に、結着材およびメラミン化合物などの諸成分が均一に分散した機能層を形成することができる。

そして、上述したメラミン化合物と結着材間の相互作用、およびメラミンの分散性向上の寄与が相まって、スラリー組成物を用いて形成される機能層が、セパレータ基材に強固に密着すると共に、当該機能層を備える二次電池に優れた電池特性（レート特性等）を発揮させることができると考えられる。

[0019] <結着材>

結着材は、スラリー組成物を使用してセパレータ表面に形成した機能層に接着性を付与する成分である。

[0020] <<結着材の種類>>

ここで、結着材は、後述する所定の官能基を有する重合体であれば特に限定されない。例えば、結着材としては、結着性を発現しうる単量体を含む単量体組成物を重合して得られる重合体（合成高分子、例えば、付加重合して得られる付加重合体）を用いることができる。このような重合体としては、脂肪族共役ジエン／芳香族モノビニル系共重合体（脂肪族共役ジエン単量体単位および芳香族モノビニル単量体単位を主として含む重合体）、アクリル系重合体（（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体単位を主として含む重合体）、フッ素系重合体（フッ素含有単量体単位を主として含む重合体）、アクリル酸／アクリルアミド系共重合体（（メタ）アクリル酸単位および（メタ）アクリルアミド単位を主として含む重合体）、アクリロニトリル系重合体（（メタ）アクリロニトリル単位を主として含む重合体）などが挙げられる。これらは、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。そしてこれらの中でも、脂肪族共役ジエン／芳香族モノビニル系共重合体、アクリル酸／アクリルアミド系共重合体、アクリロニトリル系重合体、アクリル系重合体が好ましく、アクリル系重合体がより好ましい。

ここで、脂肪族共役ジエン／芳香族モノビニル系共重合体の脂肪族共役ジエン単量体単位を形成し得る脂肪族共役ジエン単量体、脂肪族共役ジエン／芳香族モノビニル系共重合体の芳香族モノビニル単量体単位を形成し得る芳香族モノビニル単量体、アクリル系重合体の（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体単位を形成し得る（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体、フッ素系重合体のフッ素含有単量体単位を形成し得るフッ素含有単量体は、既知のものを使用することができる。

なお、本発明において、「単量体単位を含む」とは、「その単量体を用いて得た重合体中に単量体由来の繰り返し単位が含まれている」ことを意味する。

また、本発明において、1種または複数種の単量体単位を「主として含む

」とは、「重合体に含有される全繰り返し単位の量を100質量%とした場合に、当該1種の単量体単位の含有割合、または当該複数種の単量体単位の含有割合の合計が50質量%を超える」ことを意味する。

そして、本発明において、「(メタ)アクリル」とは、アクリルおよび／またはメタクリルを意味し、「(メタ)アクリロ」とは、アクリロおよび／またはメタクリロを意味する。

[0021] <<結着材の官能基>>

ここで、結着材として使用される重合体は、機能層とセパレータ基材を強固に密着させると共に、二次電池のレート特性を高める観点から、カルボン酸基、ヒドロキシル基、アミノ基、エポキシ基、オキサゾリン基、スルホン酸基、ニトリル基、およびアミド基（以下、これらの官能基を纏めて「特定官能基」と称する場合がある。）からなる群から選択される少なくとも1種の官能基を有することが必要である。なお、これらの特定官能基の中でも、機能層とセパレータ基材を一層強固に密着させると共に、二次電池のレート特性を更に高める観点から、カルボン酸基、ヒドロキシル基、アミノ基、エポキシ基、ニトリル基、アミド基が好ましい。これらは、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0022] なお、2種類以上の官能基を有する重合体としては、特に限定されないが、例えば、カルボン酸基およびヒドロキシル基を有する重合体；カルボン酸基およびアミド基を有する重合体；カルボン酸基、ニトリル基、およびアミノ基を有する重合体；カルボン酸基、エポキシ基、ヒドロキシル基、およびニトリル基を有する重合体；が挙げられる。

[0023] 重合体に特定官能基を導入する方法は特に限定されず、上述した特定官能基を含有する単量体（特定官能基含有単量体）を用いて重合体を調製し、特定官能基含有単量体単位を含む重合体を得てもよいし、任意の重合体を末端変性することにより、上述した特定官能基を末端に有する重合体を得てもよいが、前者が好ましい。すなわち、結着材として使用される重合体は、特定官能基含有単量体単位として、カルボン酸基含有単量体単位、ヒドロキシル

基含有単量体単位、アミノ基含有単量体単位、エポキシ基含有単量体単位、オキサゾリン基含有単量体単位、スルホン酸基含有単量体単位、ニトリル基含有単量体単位、およびアミド基含有単量体単位の少なくとも何れかを含むことが好ましく、カルボン酸基含有単量体単位、ヒドロキシル基含有単量体単位、アミノ基含有単量体単位、エポキシ基含有単量体単位、ニトリル基含有単量体単位、およびアミド基含有単量体単位の少なくとも何れかを含むことがより好ましい。

なお、2種類以上の特定官能基含有単量体単位を含む重合体としては、例えば、カルボン酸基含有単量体単位およびヒドロキシル基含有単量体単位を含む重合体；カルボン酸基含有単量体単位およびアミド基含有単量体単位を含む重合体；カルボン酸基含有単量体単位、ニトリル基含有単量体単位、およびアミノ基含有単量体単位を含む重合体；カルボン酸基含有単量体単位、エポキシ基含有単量体単位、ヒドロキシル基含有単量体単位、およびニトリル基含有単量体単位を含む重合体；が挙げられる。

[0024] ここで、カルボン酸基含有単量体単位を形成しうるカルボン酸基含有単量体としては、モノカルボン酸およびその誘導体や、ジカルボン酸およびその酸無水物並びにそれらの誘導体などが挙げられる。

モノカルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などが挙げられる。

モノカルボン酸誘導体としては、2-エチルアクリル酸、イソクロトン酸、 α -アセトキシアクリル酸、 β -trans-アリールオキシアクリル酸、 α -クロロ- β -エーメトキシアクリル酸などが挙げられる。

ジカルボン酸としては、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などが挙げられる。

ジカルボン酸誘導体としては、メチルマレイン酸、ジメチルマレイン酸、フェニルマレイン酸、クロロマレイン酸、ジクロロマレイン酸、フルオロマレイン酸や、マレイン酸ノニル、マレイン酸デシル、マレイン酸ドデシル、マレイン酸オクタデシル、マレイン酸フルオロアルキルなどのマレイン酸モ

ノエステルが挙げられる。

ジカルボン酸の酸無水物としては、無水マレイン酸、アクリル酸無水物、メチル無水マレイン酸、ジメチル無水マレイン酸などが挙げられる。

また、カルボン酸基含有単量体としては、加水分解によりカルボン酸基を生成する酸無水物も使用できる。中でも、カルボン酸基含有単量体としては、アクリル酸およびメタクリル酸が好ましい。なお、カルボン酸基含有単量体は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせる用いてもよい。

[0025] ヒドロキシル基含有単量体単位を形成しうるヒドロキシル基含有単量体としては、(メタ)アリルアルコール、3-ブテン-1-オール、5-ヘキセン-1-オールなどのエチレン性不飽和アルコール；アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、マレイン酸ジ-2-ヒドロキシエチル、マレイン酸ジ-4-ヒドロキシブチル、イタコン酸ジ-2-ヒドロキシプロピルなどのエチレン性不飽和カルボン酸のアルカノールエステル類；一般式： $\text{CH}_2=\text{CR}^a-\text{COO}-(\text{C}_q\text{H}_{2q}\text{O})_p-\text{H}$ （式中、 p は2～9の整数、 q は2～4の整数、 R^a は水素原子またはメチル基を表す）で表されるポリアルキレングリコールと(メタ)アクリル酸とのエステル類；2-ヒドロキシエチル-2'-(メタ)アクリロイルオキシフタレート、2-ヒドロキシエチル-2'-(メタ)アクリロイルオキシサクシネートなどのジカルボン酸のジヒドロキシアステルのモノ(メタ)アクリル酸エステル類；2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、2-ヒドロキシプロピルビニルエーテルなどのビニルエーテル類；(メタ)アリル-2-ヒドロキシエチルエーテル、(メタ)アリル-2-ヒドロキシプロピルエーテル、(メタ)アリル-3-ヒドロキシプロピルエーテル、(メタ)アリル-2-ヒドロキシブチルエーテル、(メタ)アリル-3-ヒドロキシブチルエーテル、(メタ)アリル-4-ヒドロキシブチルエーテル、(メタ)アリル-6-ヒドロキシヘキシルエーテルなどのアルキレングリコールのモノ(メタ)アリ

ルエーテル類；ジエチレングリコールモノ（メタ）アリルエーテル、ジプロピレングリコールモノ（メタ）アリルエーテルなどのポリオキシアルキレングリコールモノ（メタ）アリルエーテル類；グリセリンモノ（メタ）アリルエーテル、（メタ）アリル-2-クロロ-3-ヒドロキシプロピルエーテル、（メタ）アリル-2-ヒドロキシ-3-クロロプロピルエーテルなどの、（ポリ）アルキレングリコールのハロゲンおよびヒドロキシ置換体のモノ（メタ）アリルエーテル；オイゲノール、イソオイゲノールなどの多価フェノールのモノ（メタ）アリルエーテルおよびそのハロゲン置換体；（メタ）アリル-2-ヒドロキシエチルチオエーテル、（メタ）アリル-2-ヒドロキシプロピルチオエーテルなどのアルキレングリコールの（メタ）アリルチオエーテル類；N-ヒドロキシメチルアクリルアミド（N-メチロールアクリルアミド）、N-ヒドロキシメチルメタクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルメタクリルアミドなどのヒドロキシル基を有するアミド類などが挙げられる。なお、ヒドロキシル基含有単量体は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

ここで、本発明において、「（メタ）アリル」とは、アリルおよび／またはメタリルを意味する。

[0026] アミノ基含有単量体単位を形成しうるアミノ基含有単量体としては、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、アミノエチルビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテルなどが挙げられる。なお、アミノ基含有単量体は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

ここで、本発明において、（メタ）アクリレートとは、アクリレートおよび／またはメタクリレートを意味する。

[0027] エポキシ基含有単量体単位を形成しうるエポキシ基含有単量体としては、炭素-炭素二重結合およびエポキシ基を含有する単量体が挙げられる。

炭素-炭素二重結合およびエポキシ基を含有する単量体としては、たとえ

ば、ビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、ブテニルグリシジルエーテル、*o*-アリルフェニルグリシジルエーテルなどの不飽和グリシジルエーテル；ブタジエンモノエポキシド、クロロプレンモノエポキシド、4, 5-エポキシ-2-ペンテン、3, 4-エポキシ-1-ビニルシクロヘキセン、1, 2-エポキシ-5, 9-シクロドデカジエンなどのジエンまたはポリエンのモノエポキシド；3, 4-エポキシ-1-ブテン、1, 2-エポキシ-5-ヘキセン、1, 2-エポキシ-9-デセンなどのアルケニルエポキシド；グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、グリシジルクロトネート、グリシジル-4-ヘプテノエート、グリシジルソルベート、グリシジルリノレート、グリシジル-4-メチル-3-ペンテノエート、3-シクロヘキセンカルボン酸のグリシジルエステル、4-メチル-3-シクロヘキセンカルボン酸のグリシジルエステル、などの、不飽和カルボン酸のグリシジルエステル類；が挙げられる。なお、エポキシ基含有単量体は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0028] オキサゾリン基含有単量体単位を形成しうるオキサゾリン基含有単量体としては、2-ビニル-2-オキサゾリン、2-ビニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-ビニル-5-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-5-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-5-エチル-2-オキサゾリンなどが挙げられる。なお、オキサゾリン基含有単量体は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0029] スルホン酸基含有単量体単位を形成しうるスルホン酸基含有単量体としては、ビニルスルホン酸、メチルビニルスルホン酸、(メタ)アリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、(メタ)アクリル酸-2-スルホン酸エチル、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、3-アリロキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸などが挙げられる。なお、スルホン酸基含有

単量体は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0030] ニトリル基含有単量体単位を形成しうるニトリル基含有単量体としては、 α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル単量体が挙げられる。具体的には、 α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル単量体としては、ニトリル基を有する α 、 β -エチレン性不飽和化合物であれば特に限定されないが、例えば、アクリロニトリル； α -クロロアクリロニトリル、 α -ブromoアクリロニトリルなどの α -ハロゲノアクリロニトリル；メタクリロニトリル、 α -エチルアクリロニトリルなどの α -アルキルアクリロニトリル；などが挙げられる。なお、ニトリル基含有単量体は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0031] アミド基含有単量体単位を形成しうるアミド基含有単量体としては、アクリルアミド、メタクリルアミドなどが挙げられる。なお、アミド基含有単量体は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0032] そして、結着材としての重合体に含有される全繰返し単位の量を100質量%とした場合の重合体における特定官能基含有単量体単位の含有割合は、0.3質量%以上であることが好ましく、0.8質量%以上であることがより好ましく、2質量%以上であることが更に好ましく、4質量%以上であることが特に好ましく、20質量%以下であることが好ましく、10質量%以下であることがより好ましく、9質量%以下であることが更に好ましい。重合体中の特定官能基含有単量体単位の含有割合が上述の範囲内であれば、機能層とセパレータ基材を一層強固に密着させると共に、二次電池のレート特性を更に高めることができる。

なお、本発明において、重合体中の各種単量体単位（繰返し単位）の含有割合は、 ^1H -NMRや ^{13}C -NMRなどの核磁気共鳴（NMR）法を用いて測定することができる。

[0033] <<結着材の調製方法>>

結着材としての重合体の調製方法は特に限定されない。結着材としての重合体は、例えば、上述した単量体を含む単量体組成物を水系溶媒中で重合することにより製造される。なお、単量体組成物中の各単量体の含有割合は、重合体中の所望の単量体単位（繰返し単位）の含有割合に準じて定めることができる。

[0034] なお、重合様式は、特に制限なく、溶液重合法、懸濁重合法、塊状重合法、乳化重合法などのいずれの方法も用いることができる。また、重合反応としては、イオン重合、ラジカル重合、リビングラジカル重合、各種縮合重合、付加重合などいずれの反応も用いることができる。そして、重合に際しては、必要に応じて既知の乳化剤や重合開始剤を使用することができる。

[0035] <<結着材の性状>>

[体積平均粒子径]

結着材は、体積平均粒子径が、20 nm以上であることが好ましく、30 nm以上であることがより好ましく、50 nm以上であることが更に好ましく、300 nm以下であることが好ましく、270 nm以下であることがより好ましく、230 nm以下であることが更に好ましく、200 nm以下であることが特に好ましい。結着材の体積平均粒子径が20 nm以上であれば、スラリー組成物を用いて形成された機能層とセパレータ基材を一層強固に密着させることができる。一方、結着材の体積平均粒子径が300 nm以下であれば、スラリー組成物から形成された機能層を有するセパレータにより、二次電池に一層優れたレート特性を発揮させることができる。

なお、結着材は、非水溶性であることが好ましい。ここで、本発明において、ある成分が「非水溶性」であるとは、25℃において当該成分0.5 gを100 gの水に溶解した際に、不溶分が90質量%以上となることを言う。

[0036] [ガラス転移温度]

そして、結着材は、ガラス転移温度が、25℃未満であることが好ましく、0℃以下であることがより好ましく、-20℃以下であることが更に好ま

しい。結着材のガラス転移温度が25℃未満であれば、スラリー組成物を用いて形成された機能層とセパレータ基材を一層強固に密着させることができる。なお、結着材のガラス転移温度の下限は特に限定されないが、通常100℃以上である。

ここで、本発明において、「ガラス転移温度」は、本明細書の実施例に記載の方法を用いて測定することができる。

[0037] [カルボン酸基含有量]

また、結着材としての重合体1gが有するカルボン酸基の量(mmol/g 、以下「カルボン酸基含有量」と称する。)は、 0.01mmol/g 以上であることが好ましく、 0.1mmol/g 以上であることがより好ましく、 0.2mmol/g 以上であることが更に好ましく、 0.23mmol/g 以上であることが一層好ましく、 0.5mmol/g 以上であることより一層好ましく、 0.57mmol/g 以上であることが特に好ましく、 15mmol/g 以下であることが好ましく、 10mmol/g 以下であることがより好ましく、 9.69mmol/g 以下であることが更に好ましく、 7mmol/g 以下であることが一層好ましく、 5mmol/g 以下であることがより一層好ましく、 4.86mmol/g 以下であることが特に好ましい。結着材である重合体のカルボン酸基含有量が 0.01mmol/g 以上であれば、結着材とメラミン化合物とを十分に相互作用させて、機能層とセパレータ基材を一層強固に密着させることができる。一方、結着材である重合体のカルボン酸基含有量が 15mmol/g 以下であれば、スラリー組成物の安定性低下を防止して、二次電池のサイクル特性を向上させることができる。

なお、本発明において、「カルボン酸基含有量」は、仕込み量（例えば、結着材としての重合体調整時のカルボン酸基含有単量体の使用量）より算出することができ、また、結着材の酸量を滴定により測定することにより、算出することができる。

[0038] [ニトリル基含有量]

そして、結着材としての重合体 1 g が有するニトリル基の量 (mmol/g 、以下「ニトリル基含有量」と称する。) は、 1 mmol/g 以上であることが好ましく、 2 mmol/g 以上であることがより好ましく、 2.57 mmol/g 以上であることが更に好ましく、 40 mmol/g 以下であることが好ましく、 35 mmol/g 以下であることがより好ましく、 30 mmol/g 以下であることが更に好ましく、 21.6 mmol/g 以下であることが一層好ましく、 15 mmol/g 以下であることがより一層好ましく、 11.3 mmol/g 以下であることが特に好ましく、 5 mmol/g 以下であることが最も好ましい。結着材である重合体のニトリル基含有量が 1 mmol/g 以上であれば、結着材とメラミン化合物とを十分に相互作用させて、機能層とセパレータ基材を一層強固に密着させることができる。一方、結着材である重合体のニトリル基含有量が 40 mmol/g 以下であれば、スラリー組成物中で結着材が凝集するのを防止して、二次電池のレート特性を十分に確保することができる。

なお、本発明において、「ニトリル基含有量」は、仕込み量（例えば、結着材としての重合体調整時のニトリル基含有単量体の使用量）より算出することができ、また、改良デュマ法による結着材中の窒素含有量を測定することにより、算出することができる。

[0039] <メラミン化合物>

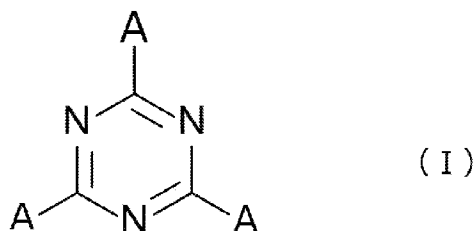
メラミン化合物は、結着材を含むスラリー組成物に添加することで、結着材の結着能を向上させ得る成分である。

[0040] ここで、本発明において、「メラミン化合物」としては、メラミンおよびメラミンの誘導体、並びにそれらの塩が挙げられる。

そして、メラミンおよびメラミンの誘導体としては、例えば以下の式 (1) で表される化合物が挙げられる。

[0041]

[化1]



[0042] 式 (I) 中、各 A は、それぞれ独立して、ヒドロキシル基または $-NR^1R^2$ (R^1 および R^2 は、それぞれ独立して、水素原子、炭化水素基、またはヒドロキシル基含有炭化水素基を表す。また、式 (I) 中に R^1 が複数存在する場合は、複数存在する R^1 は同一であっても異なってもよく、 R^2 が複数存在する場合は、複数存在する R^2 は同一であっても異なってもよい。) を表す。

ここで、 R^1 および R^2 の炭化水素基およびヒドロキシル基含有炭化水素基は、炭素原子と炭素原子の間に 1 つ又は 2 つ以上の酸素原子 ($-O-$) が介在していてもよい (但し、2 つ以上の酸素原子が介在する場合、それらは互いに隣接しないものとする)。そして、 R^1 および R^2 の炭化水素基およびヒドロキシル基含有炭化水素基の炭素原子数は、特に限定されないが、1 以上 5 以下であることが好ましい。

[0043] また、メラミンおよびメラミンの誘導体の塩としては、特に限定されないが、硫酸塩、シアヌル酸塩などが挙げられる。

メラミン化合物は、1 種類を単独で用いてもよく、2 種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。そして、これらの中でも、機能層とセパレータ基材を一層強固に密着させると共に、二次電池のレート特性を更に高める観点から、メラミン、アンメリン、およびアンメリド、並びにこれらのシアヌル酸との塩が好ましく、メラミン、アンメリン、およびメラミンのシアヌル酸との塩 (メラミンシアヌレート) がより好ましい。その上、機能層とセパレータ基材をより一層強固に密着させると共に、二次電池のサイクル特性を高める観点から、メラミンシアヌレートが更に好ましい。

[0044] <<メラミン化合物の体積平均粒子径>>

メラミン化合物の体積平均粒子径は、20 nm以上300 nm以下であることが必要であり、30 nm以上であることが好ましく、40 nm以上であることがより好ましく、50 nm以上であることが更に好ましく、250 nm以下であることが好ましく、200 nm以下であることがより好ましく、190 nm以下であることが更に好ましい。メラミン化合物の体積平均粒子径が20 nm未満であると、スラリー組成物を用いて形成された機能層とセパレータ基材を強固に密着させることができない。一方、メラミン化合物の体積平均粒子径が300 nm超であると、スラリー組成物を用いて形成された機能層とセパレータ基材を強固に密着させることができず、また当該機能層を有するセパレータにより、二次電池に優れたレート特性およびサイクル特性を発揮させることができない。

なお、メラミン化合物の体積平均粒子径は、例えば、メラミン化合物合成後の粉碎・解砕の方法および／または条件を変更することにより調整することができる。ここで、メラミン化合物を粉碎・解砕する方法は、特に限定されないが、湿式・乾式媒体攪拌ミル、遊星媒体攪拌ミル、湿式ジェットミル、超音波ホモジナイザーなどを用いることにより行うことができる。

[0045] <<カップリング処理>>

なお、メラミン化合物は、カップリング剤による処理（カップリング処理）が施されていてもよい。カップリング処理が施されたメラミン化合物を用いることで、機能層とセパレータ基材をより強固に密着させつつ、二次電池に一層優れたレート特性を発揮させることができる。

カップリング処理に用いられるカップリング剤としては、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、アルミカップリング剤等が挙げられる。ここで、カップリング剤としては、その分子構造中に樹脂（結着材）の分子鎖と架橋反応可能な官能基（架橋性官能基）を有するものであるものが好ましい。架橋性官能基の具体例としては、ヒドロキシル基、カルボキシル基、カルボニル基、アミノ基、メルカプト基、ハロゲン基、ビニル基、メタクリロイル基、アクリロイル基、シロキシル基、ペルオキシド基、エポキシ基など

が挙げられる。カップリング剤は、架橋性官能基を1種類のみ有していてもよく、2種類以上有していてもよい。これらの架橋性官能基の中でも、カルボキシル基、カルボニル基、エポキシ基が好ましく、エポキシ基がより好ましい。

シランカップリング剤としては、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス (β -メトキシエトキシ) シラン等のビニル基を有するアルコキシシラン； γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のメタクリロイル基又はアクリロイル基を有するアルコキシシラン； γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン等のエポキシ基を有するアルコキシシラン； γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン等のアミノ基を有するアルコキシシラン； γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のメルカプト基を有するアルコキシシラン； γ -クロロプロピルトリメトキシシラン等のハロゲン基を有するアルコキシシラン；ビニルトリクロルシラン等のビニル基およびハロゲン基を有するシラン；メチルトリアセトキシシラン；などが挙げられる。

チタンカップリング剤としては、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホンチタネート、イソプロピルトリス (ジオクチルパイロホスフェート) チタネート、テトライソプロピルビス (ジオクチルホスファイト) チタネート、テトラオクチルビス (ジトリデシルホスファイト) チタネート、テトラ (2, 2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル) ビス (ジトリデシル) ホスファイトチタネート、ビス (ジオクチルパイロホスフェート) オキシアセテートチタネート、ビス (ジオクチルパイロホスフェート) エチレンチタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート

ト、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート、イソプロピルトリ（ジオクチルホスフェート）チタネート、イソプロピルトリ（N-アミドエチルアミノエチル）チタネート、ジクミルフェニルオキシアセテートチタネート、ジイソステアロイルエチレンチタネートなどが挙げられる。

アルミカップリング剤としては、アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレートなどが挙げられる。

これらのカップリング剤は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。そしてこれらの中でも、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランが好ましい。

なお、メラミン化合物にカップリング処理を施す方法は特に限定されない。例えば、メラミン化合物とカップリング剤とが任意の溶媒中に溶解または分散してなる液体を攪拌することで、カップリング処理が施されたメラミン化合物を得ることができる。

[0046] <<結着材とメラミン化合物の配合量比>>

ここで、スラリー組成物中の結着材とメラミン化合物の合計中に占めるメラミン化合物の割合は、0.5質量%以上85質量%以下であることが必要であり、1質量%以上であることが好ましく、10質量%以上であることがより好ましく、15質量%以上であることが更に好ましく、20質量%以上であることが特に好ましく、80質量%以下であることが好ましく、70質量%以下であることがより好ましく、60質量%以下であることが更に好ましい。スラリー組成物中の結着材とメラミン化合物の合計中に占めるメラミン化合物の割合が0.5質量%未満であると、機能層とセパレータ基材を強固に密着させることができず、また、二次電池のレート特性およびサイクル特性が低下する。更には、機能層を備えるセパレータの透過性が損なわれる。一方、スラリー組成物中の結着材とメラミン化合物の合計中に占めるメラミン化合物の割合が85質量%超であると、機能層とセパレータ基材を強固に密着させることができない。

[0047] <溶媒>

スラリー組成物中に含まれる溶媒としては、上述した結着材およびメラミン化合物を溶解または分散可能な溶媒であれば特に限定されず、水および有機溶媒の何れも使用することができる。有機溶媒としては、例えば、アセトニトリル、N-メチル-2-ピロリドン、テトラヒドロフラン、アセトン、アセチルピリジン、シクロペンタノン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルホルムアミド、メチルエチルケトン、フルフラール、エチレンジアミン、ジメチルベンゼン（キシレン）、メチルベンゼン（トルエン）、シクロペンチルメチルエーテル、およびイソプロピルアルコールなどを用いることができる。

なお、これらの溶媒は、一種単独で、或いは複数種を任意の混合比率で混合して用いることができる。

[0048] <その他の成分>

本発明のスラリー組成物は、上述した結着材、メラミン化合物、および溶媒に加えて、任意で、上記結着材とは組成および性状の異なる他の重合体、導電材、濡れ剤、粘度調整剤、電解液添加剤などの機能層に添加しうる既知の添加剤を含有しても良い。

[0049] そして、本発明のスラリー組成物は、得られる機能層の耐熱性や強度などの諸特性を向上させることを目的として、その他の成分として、非導電性粒子を含むことができる。非導電性粒子としては、特に限定されることなく、二次電池に用いられる既知の非導電性粒子を挙げることができる。

具体的には、非導電性粒子としては、無機微粒子と有機微粒子との双方を用いることができるが、通常は無機微粒子が用いられる。ここで、非導電性粒子の材料としては、二次電池の使用環境下で安定に存在し、電気化学的に安定である材料が好ましい。このような観点から非導電性粒子の好ましい例を挙げると、酸化アルミニウム（アルミナ）、水和アルミニウム酸化物（ベーマイト）、酸化ケイ素、酸化マグネシウム（マグネシア）、酸化カルシウム、酸化チタン（チタニア）、 BaTiO_3 、 ZrO 、アルミナ-シリカ複合酸化物等の酸化物粒子；窒化アルミニウム、窒化ホウ素等の窒化物粒子；シ

リコン、ダイヤモンド等の共有結合性結晶粒子；硫酸バリウム、フッ化カルシウム、フッ化バリウム等の難溶性イオン結晶粒子；タルク、モンモリロナイト等の粘土微粒子；などが挙げられる。また、これらの粒子は必要に応じて元素置換、表面処理、固溶体化等が施されていてもよい。

なお、上述した非導電性粒子は、1種類を単独で使用してもよいし、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。また、有機微粒子のガラス転移温度は、特に限定されないが、25℃以上であることが好ましい。

[0050] ここで、上述した非導電性粒子の体積平均粒子径は、20nm以上であることが好ましく、400nm以下であることが好ましい、非導電性粒子の体積平均粒子径が20nm以上であれば、スラリー組成物を用いて形成された機能層とセパレータ基材を十分強固に密着させることができる。一方、非導電性粒子の体積平均粒子径が400nm以下であれば、スラリー組成物から形成された機能層を有するセパレータにより、二次電池に十分優れたレート特性を発揮させることができる。

[0051] そして、本発明のスラリー組成物が非導電性粒子を含む場合、スラリー組成物中の非導電性粒子の配合量は、非導電性粒子によって機能層に付与される所期の特性向上を達成しつつ、機能層とセパレータ基材を十分強固に密着させる観点から、結着材とメラミン化合物の合計量100質量部当たり、100質量部以上500質量部以下であることが好ましい。

[0052] また、本発明のスラリー組成物は、二次電池の安全性向上の観点から、炭酸水素ナトリウムなどの発泡剤、リン系化合物やシリコーン系化合物などの難燃剤を含有してもよい。これらのその他の成分は、1種類を単独で使用してもよいし、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

なお、上述した発泡剤および難燃剤の含有量はそれぞれ、例えば、結着材100質量部当たり30質量部以下、または15質量部以下とすることができる。

[0053] <スラリー組成物の調製方法>

スラリー組成物の調製方法は、特に限定されず、上述した成分を混合する

ことで調製される。例えば、結着材、メラミン化合物、および溶媒を含むバインダー組成物を調製した後、得られたバインダー組成物に、必要に応じて用いられるその他の成分（非導電性粒子など）および追加の溶媒を添加して混合することで、調製することができる。

[0054] （非水系二次電池用セパレータ）

本発明のセパレータは、セパレータ基材と、機能層と備え、機能層が、上述した本発明のスラリー組成物の乾燥物からなる。本発明のセパレータにおいて、機能層が本発明のスラリー組成物から形成されているため、当該機能層をセパレータ基材に強固に密着させることができる。そして、本発明のセパレータによれば、二次電池に、優れた電池特性（レート特性など）を発揮させることができる。

[0055] ＜セパレータ基材＞

セパレータ基材としては、特に限定されないが、有機セパレータ基材などの既知のセパレータ基材が挙げられる。有機セパレータ基材は、有機材料からなる多孔性部材であり、有機セパレータ基材の例を挙げると、二次電池のサイクル特性を高めつつ、レート特性を更に向上させる観点から、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂、芳香族ポリアミド樹脂などを含む微多孔膜または不織布などが好ましく挙げられ、強度に優れることからポリエチレン製の微多孔膜や不織布がより好ましい。

[0056] ＜機能層＞

機能層は、上述した通り、本発明のスラリー組成物の乾燥物からなる。即ち、本発明のセパレータが備える機能層は、通常、少なくとも、結着材と、メラミン化合物とを含有し、任意に、非導電性粒子などのその他の成分を含有する。なお、機能層中に含まれている各成分は、上記本発明のスラリー組成物中に含まれていたものであるため、それら各成分の好適な存在比は、本発明のスラリー組成物中の各成分の好適な存在比と同じである。また、結着材などの重合体が、架橋性の官能基（例えば、エポキシ基、およびオキサゾリン基など）を有する重合体である場合には、当該重合体は、スラリー組成

物の乾燥時、或いは、乾燥後に任意に実施される熱処理時などに架橋されていてもよい（即ち、機能層は、上述した結着材の架橋物を含んでいてもよい）。

また、スラリー組成物の乾燥物である機能層には、スラリー組成物に由来する水等の溶媒が含まれていてもよいが、機能層中の溶媒含有量は、二次電池の電池特性（レート特性等）を確保する観点から、3質量%以下であることが好ましく、1質量%以下であることがより好ましく、0.1質量%以下であることが更に好ましく、0質量%以下（検出限界以下）であることが特に好ましい。

[0057] そして、スラリー組成物の乾燥物は、セパレータ基材表面において機能層を構成すると共に、当該機能層と連続してセパレータ基材の内部にも存在することが好ましい。このように、機能層を形成する乾燥物の一部がセパレータ基材内部に食い込むことで、機能層とセパレータ基材を一層強固に密着させることができる。

なお、乾燥物の一部をセパレータ基材の内部に存在させるためには、例えば、スラリー組成物を基材表面に塗布した際に、スラリー組成物をセパレータ基材内部に含浸させ、セパレータ基材の内部にスラリー組成物が存在する状態で乾燥を行えばよい。そして、スラリー組成物をセパレータ基材内部に含浸させるには、スラリー組成物中の成分（結着材やメラミン化合物等）の体積平均粒子径を小さくしたり、スラリー組成物の粘度を低下させたり、空隙率や孔径の大きいセパレータ基材を用いたりすればよい。

[0058] <セパレータの製造方法>

セパレータ基材上に機能層を形成して、本発明のセパレータを製造する方法としては、例えば以下の方法が挙げられる。

- 1) 本発明のスラリー組成物をセパレータ基材の表面に供給し、次いで乾燥する方法；および
- 2) 本発明のスラリー組成物を離型基材上に供給し、乾燥して機能層を製造し、得られた機能層をセパレータ基材の表面に転写する方法。

これらの中でも、前記１）の方法が、機能層の層厚制御をしやすいことから特に好ましい。前記１）の方法は、詳細には、スラリー組成物をセパレータ基材上に供給する工程（供給工程）と、セパレータ基材上に塗布されたスラリー組成物を乾燥させて機能層を形成する工程（乾燥工程）を含む。

[0059] <<供給工程>>

そして、供給工程において、スラリー組成物をセパレータ基材上に供給する方法としては、スラリー組成物をセパレータ基材の表面に塗布する方法、スラリー組成物にセパレータ基材を浸漬する方法が挙げられる。これらの方法の具体例としては、特に制限は無く、例えば、ドクターブレード法、リバースロール法、ダイレクトロール法、グラビア法、エクストルージョン法、ハケ塗り法、ディップコート法、スプレーコート法、真空含浸法が挙げられる。

なお、スラリー組成物をセパレータ基材内部に含浸させるためには、ディップコート法、スプレーコート法、真空含浸法、グラビア法を用いることが好ましい。

[0060] <<乾燥工程>>

また、乾燥工程において、セパレータ基材上のスラリー組成物を乾燥する方法としては、特に限定されず公知の方法を用いることができる。乾燥法としては、例えば、温風、熱風、低湿風による乾燥、真空乾燥、赤外線や電子線などの照射による乾燥が挙げられる。乾燥温度は、使用するメラミン化合物の熱分解、昇華の懸念を避けるために、好ましくは 200°C 未満であり、さらに好ましくは 150°C 未満である。

[0061] なお、上述のようにしてセパレータ基材上に作成される機能層の厚みは、機能層の強度を確保しつつ、二次電池のレート特性を更に向上させる観点から、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

[0062] （非水系二次電池）

本発明の二次電池は、上述した本発明のセパレータを備えるものである。より具体的には、本発明の非水系二次電池は、正極、負極、セパレータ、お

よび電解液を備え、セパレータが、上述した本発明の非水系二次電池用セパレータである。そして、本発明の二次電池は、優れた電池特性（例えば、レート特性）を発揮し得る。

[0063] <正極、負極>

本発明の二次電池に用いる正極および負極としては、特に限定されることがなく、既知の正極、負極およびセパレータを用いることができる。

[0064] <電解液>

電解液としては、通常、有機溶媒に支持電解質を溶解した有機電解液が用いられる。支持電解質としては、例えば、リチウムイオン二次電池においてはリチウム塩が用いられる。リチウム塩としては、例えば、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 LiClO_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$ 、 CF_3COOLi 、 $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{NLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)\text{NLi}$ などが挙げられる。なかでも、溶媒に溶けやすく高い解離度を示すので、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ が好ましい。なお、電解質は1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。通常は、解離度の高い支持電解質を用いるほどリチウムイオン伝導度が高くなる傾向があるので、支持電解質の種類によりリチウムイオン伝導度を調節することができる。

[0065] 電解液に使用する有機溶媒としては、支持電解質を溶解できるものであれば特に限定されないが、例えばリチウムイオン二次電池においては、ジメチルカーボネート（DMC）、エチレンカーボネート（EC）、ジエチルカーボネート（DEC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ビニレンカーボネート（VC）等のカーボネート類； γ -ブチロラクトン、ギ酸メチル等のエステル類；1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；スルホラン、ジメチルスルホキシド等の含硫黄化合物類；などが好適に用いられる。また、これらの溶媒の混合液を用いてもよい。中でも、誘電率が高く、安定な電位領域が広いので、カーボネート類が好ましい。通常、用いる

溶媒の粘度が低いほどリチウムイオン伝導度が高くなる傾向があるので、溶媒の種類によりリチウムイオン伝導度を調節することができる。

なお、電解液中の電解質の濃度は適宜調整することができる。また、電解液には、既知の添加剤を添加してもよい。

[0066] <非水系二次電池の製造方法>

上述した本発明の二次電池は、例えば、正極と負極とをセパレータを介して重ね合わせ、これを必要に応じて、巻く、折るなどして電池容器に入れ、電池容器に電解液を注入して封口することで製造することができる。なお、正極、負極、セパレータのうち、少なくとも一つの部材を、本発明の機能層を備える電池部材とする。また、電池容器には、必要に応じてエキスパンドメタルや、ヒューズ、PTC素子などの過電流防止素子、リード板などを入れ、電池内部の圧力上昇、過充放電の防止をしてもよい。電池の形状は、例えば、コイン型、ボタン型、シート型、円筒型、角形、扁平型など、何れであってもよい。

実施例

[0067] 以下、本発明について実施例に基づき具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、以下の説明において、量を表す「%」および「部」は、特に断らない限り、質量基準である。

実施例および比較例において、結着材、メラミン化合物および非導電性粒子の体積平均粒子径、結着材のガラス転移温度、機能層とセパレータ基材の密着性、セパレータの透過性、セパレータ基材内部におけるスラリー組成物の乾燥物の有無、並びに二次電池のレート特性およびサイクル特性は、下記の方法で測定および評価した。

[0068] <体積平均粒子径>

結着材、メラミン化合物および非導電性粒子の体積平均粒子径は、レーザー回折法にて以下のように測定した。まず、測定対象である結着材、メラミン化合物および非導電性粒子がそれぞれ固形分濃度0.1質量%で含まれる水分散液を調製し、測定用試料を準備した。そして、動的光散乱式粒子径分

布測定装置（堀場製作所製、製品名「SZ-100」）を用いて測定された粒子径分布（体積基準）において、小径側から計算した通過分積算が50%となる粒子径を体積平均粒子径とした。

<ガラス転移温度>

まず、調製した結着材を含む水分散液を、温度25℃で48時間乾燥し、得られた粉末を測定用試料とした。

そして、測定用試料10mgをアルミパンに計量し、示差熱分析測定装置（エスアイアイ・ナノテクノロジー社製、製品名「EXSTAR DSC6220」）にて、測定温度範囲-100℃～200℃の間で、昇温速度20℃/分で、JIS Z8703に規定された条件下で測定を実施し、示差走査熱量分析（DSC）曲線を得た。リファレンスとしては、空のアルミパンを用いた。この昇温過程で、微分信号（DDSC）がピークを示す温度をガラス転移温度（℃）として求めた。

<密着性>

作製した機能層を備えるセパレータを長さ100mm、幅10mmの長方形に切り出して試験片とし、機能層を有する面を下にして、試験片の機能層表面をセロハンテープ（JIS Z1522に規定されるもの）を介して試験台（SUS製基板）に貼り付けた。その後、セパレータの一端を垂直方向に引張り速度50mm/分で引っ張って剥がしたときの応力（N/m）を測定した（なお、セロハンテープは試験台に固定されている）。この測定を合計3回行い、その平均値を求めてこれをピール強度とし、以下の基準により評価した。ピール強度の値が大きいほど、機能層とセパレータ基材とが強固に密着していることを示す。

A：ピール強度が40.0N/m以上

B：ピール強度が30.0N/m以上40.0N/m未満

C：ピール強度が20.0N/m以上30.0N/m未満

D：ピール強度が20.0N/m未満

<透過性>

セパレータの製造に用いたセパレータ基材および機能層を形成したセパレータについて、デジタル型王研式透気度・平滑度試験機（旭精工社製、製品名「EYO-5-1M-R」）を用いてガーレー値（秒／100ccAir）を測定した。具体的には、「セパレータ基材」のガーレー値G0と、機能層を形成した「セパレータ」のガーレー値G1とから、ガーレー値の増加量 $\Delta G (= G1 - G0)$ を求めて、以下の基準で評価した。このガーレー値の増加量 ΔG が小さいほど、機能層の形成によるセパレータの透過性の低下が小さく、セパレータのイオン伝導性が高いことを示す。

A： ΔG が10秒／100ccAir未満

B： ΔG が10秒／100ccAir以上15秒／100ccAir未満

C： ΔG が15秒／100ccAir以上20秒／100ccAir未満

D： ΔG が20秒／100ccAir以上30秒／100ccAir未満

E： ΔG が30秒／100ccAir以上

<セパレータ基材内部におけるスラリー組成物の乾燥物の有無>

得られたセパレータを、断面試料作製装置（J E O L 社製、製品名「クロスセクションポリッシャ（登録商標）」）を用いて厚み方向に切断した。そして、切断面を、電界放出型走査型電子顕微鏡（日立ハイテクノロジーズ社製、製品名「S4700」）で観察し、セパレータ基材内部にスラリー組成物の乾燥物（具体的には、結着材および／またはメラミン化合物）が存在しているかを確認した。

なお、セパレータ基材内部におけるスラリー組成物の乾燥物の有無は、グロー放電発光分析法や、Os染色によるEPMA分析法などでも確認することもできる。

<レート特性>

作製したリチウムイオン二次電池を、電解液注液後、温度25℃で、5時間静置した。次に、温度25℃、0.2Cの定電流法にて、セル電圧3.65Vまで充電し、その後、温度60℃で12時間エージング処理を行った。そして、温度25℃、0.2Cの定電流法にて、セル電圧3.00Vまで放

電した。その後、 0.2C の定電流にて、 $\text{CC}-\text{CV}$ 充電（上限セル電圧 4.35V ）を行い、 0.2C の定電流にてセル電圧 3.00V まで CC 放電を行った。この 0.2C における充放電を3回繰り返し実施した。

次に、温度 25°C の環境下、セル電圧 $4.35-3.00\text{V}$ 間で、 0.2C の定電流充放電を実施し、このときの放電容量を C_0 と定義した。その後、同様に 0.2C の定電流にて $\text{CC}-\text{CV}$ 充電し、温度 -10°C の環境下において、 0.5C の定電流にて 2.5V まで放電を実施し、このときの放電容量を C_1 と定義した。そして、レート特性として、 $\Delta\text{C} = (\text{C}_1 / \text{C}_0) \times 100 (\%)$ で示される容量維持率を求め、以下の基準により評価した。この容量維持率 ΔC の値は大きいほど、低温環境下、高電流での放電容量が高く、そして内部抵抗が低いことを示す。

A：容量維持率 ΔC が 70% 以上

B：容量維持率 ΔC が 65% 以上 70% 未満

C：容量維持率 ΔC が 60% 以上 65% 未満

D：容量維持率 ΔC が 60% 未満

<サイクル特性>

作製したリチウムイオン二次電池を、電解液注液後、温度 25°C で24時間静置した。その後、温度 25°C にて、 1C の充電レートにて定電圧定電流（ $\text{CC}-\text{CV}$ ）方式で 4.35V （カットオフ条件： 0.02C ）まで充電し、 1C の放電レートにて定電流（ CC ）方式で 3.0V まで放電する充放電の操作を行い、初期容量 C_2 を測定した。

さらに、 45°C 環境下で同様の充放電の操作を繰り返し、300サイクル後の容量 C_3 を測定した。そして、容量維持率 $\Delta\text{C}' = (\text{C}_3 / \text{C}_2) \times 100 (\%)$ を算出し、下記の基準で評価した。この容量維持率 $\Delta\text{C}'$ の値が高いほど、放電容量の低下が少なく、サイクル特性に優れていることを示す。

A：容量維持率 $\Delta\text{C}'$ が 85% 以上

B：容量維持率 $\Delta\text{C}'$ が 80% 以上 85% 未満

C：容量維持率 ΔC^* が75%以上80%未満

D：容量維持率 ΔC^* が75%未満

[0069]（実施例1）

<結着材（重合体A）の調製>

攪拌機を備えた反応器に、イオン交換水70部、乳化剤としてラウリル硫酸ナトリウム（花王ケミカル社製、製品名「エマール2F」）0.15部、並びに過流酸アンモニウム0.5部を、それぞれ供給し、気相部を窒素ガスで置換し、60℃に昇温した。

一方、別の容器でイオン交換水50部、乳化剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.5部、並びに、（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体としてのn-ブチルアクリレート94部、ニトリル基含有単量体としてのアクリロニトリル2部、カルボン酸基含有単量体としてのメタクリル酸2部、ヒドロキシル基含有単量体としてのN-ヒドロキシメチルアクリルアミド1部およびエポキシ基含有単量体単位としてのアリルグリシジルエーテル1部を混合して単量体組成物を得た。この単量体組成物を4時間かけて前記反応器に連続的に添加して重合を行った。添加中は、60℃で反応を行った。添加終了後、さらに70℃で3時間攪拌して反応を終了し、結着材としての重合体A（非水溶性）を含む水分散液を得た。

そして、得られた結着材の体積平均粒子径およびガラス転移温度を測定した。結果を表1に示す。また、得られた結着材のカルボン酸基含有量およびニトリル基含有量を、それぞれ、カルボン酸基含有単量体としてのメタクリル酸の仕込み量とニトリル基含有単量体としてのアクリロニトリルの仕込み量から算出した。結果を表1に示す。

<非水系二次電池機能層用スラリー組成物の調製>

重合体Aの水分散液50部（固形分相当）と、メラミン化合物としてのメラミンシアヌレートA50部（体積平均粒子径：190nm）と、濡れ剤（花王社製、製品名「エマルゲン（登録商標）120」）5部と、イオン交換水600部とを、スリーワンモーターで30分間攪拌し、スラリー組成物を

調製した。

＜機能層を備えるセパレータの作製＞

ポリプロピレン製のセパレータ基材（セルガード社製、製品名「セルガード（登録商標）2500」、厚み：25 μm 、微多孔膜）上に、上述で得られたスラリー組成物を塗布し、温度50℃で3分間乾燥させて、セパレータ基材の片面に機能層を有するセパレータ（機能層の厚み：2 μm ）を得た。このセパレータを用いて、機能層とセパレータ基材の密着性、セパレータの透過性、セパレータ基材内部におけるスラリー組成物の乾燥物の有無を評価した。結果を表1に示す。

＜負極の作製＞

攪拌機付き5MPa耐圧容器に、1，3-ブタジエン33.5部、イタコン酸3.5部、スチレン62部、および2-ヒドロキシエチルアクリレート1部、乳化剤としてのドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.4部、イオン交換水150部、並びに、重合開始剤としての過硫酸カリウム0.5部を入れ、十分に攪拌した後、50℃に加温して重合を開始した。重合転化率が96%になった時点で冷却し重合反応を停止して、粒子状のバインダー（スチレン-ブタジエン共重合体）を含む混合物を得た。

上記混合物に、5%水酸化ナトリウム水溶液を添加してpH8に調整後、加熱減圧蒸留によって未反応単量体の除去を行った。その後、混合物を30℃以下まで冷却し、負極合材層用結着材を含む水分散液を得た。

次いで、負極活物質としての人造黒鉛（体積平均粒子径：15.6 μm ）100部、および、増粘剤としてのカルボキシメチルセルロースナトリウム塩（日本製紙社製、製品名「MAC350HC」）の2%水溶液を固形分相当で1部を含む混合物を、イオン交換水で固形分濃度68%に調整した後、25℃で60分間混合した。また、イオン交換水で固形分濃度62%に調整した後、更に25℃で15分間混合し、混合液を得た。得られた混合液に、上述の負極合材層用結着材を含む水分散液を固形分相当量で1.5部、およびイオン交換水を加え、最終固形分濃度52%となるように調整し、更に1

0分間混合した。当該混合液を減圧下で脱泡処理し、流動性の良い負極用スラリー組成物を得た。

上記で得られた負極用スラリー組成物を、コンマコーターを用いて、集電体としての銅箔（厚み：20 μm ）の片面に、乾燥後の膜厚が150 μm 程度になるように塗布し、乾燥させた。当該乾燥は、塗布された銅箔を0.5 m/分の速度で60℃のオープン内を2分間かけて搬送することにより行った。その後、120℃にて2分間加熱処理することにより、プレス前の負極原反を得た。当該プレス前の負極原反をロールプレスで圧延し、負極合材層（厚み：100 μm ）を集電体の片面に有する負極を得た。

<正極の作製>

正極活物質としての LiCoO_2 （体積平均粒子径：12 μm ）100部、導電材としてのアセチレンブラック（電気化学工業社製、製品名「HS-100」）2部、および正極合材層用結着材としてのポリフッ化ビニリデン（クレハ社製、製品名「#7208」）固形分相当で2部を、溶媒としてのN-メチルピロリドンと混合し、全固形分濃度を70%に調節した混合液を得た。得られた混合液を、プラネタリーミキサーを用いて混合することにより、正極用スラリー組成物を得た。

上記で得られた正極用スラリー組成物を、コンマコーターを用いて、集電体としてのアルミ箔（厚み：20 μm ）の片面に、乾燥後の膜厚が150 μm 程度になるように塗布し、乾燥させた。当該乾燥は、アルミ箔を0.5 m/分の速度で60℃のオープン内を2分間かけて搬送することにより行った。その後、120℃にて2分間加熱処理することにより、プレス前の正極原反を得た。当該プレス前の正極原反をロールプレスで圧延し、正極合材層（厚み：95 μm ）を集電体の片面に有する正極を得た。

<二次電池の作製>

電池の外装として、アルミニウム包材外装を用意した。作製した正極を4.6 cm×4.6 cmの正方形に切り出し、矩形の正極を得た。また、作製したセパレータを5.2 cm×5.2 cmの正方形に切り出し、矩形のセパ

レータを得た。更に、作製した負極を5 cm×5 cmの正方形に切り出し、矩形の負極を得た。矩形の正極を、その集電体側の表面がアルミニウム包材外装に接するように、包材外装内に配置した。そして、矩形の正極の正極合材層側の面上に、矩形のセパレータを、当該セパレータの機能層が、矩形の正極に接するよう配置した。さらに、矩形の負極を、セパレータ上に、負極合材層側の表面がセパレータに向かい合うよう配置した。次に、電解液（エチレンカーボネート（EC）とエチルメチルカーボネート（EMC）とビニレンカーボネート（VC）との混合溶媒（体積混合比：EC／EMC／VC＝68.5／30／1.5）中に、支持電解質として濃度1 MのLiPF₆を含む溶液）を空気が残らないように注入した。更に、150℃のヒートシールをしてアルミニウム包材外装を閉口し、リチウムイオン二次電池を製造した。

このリチウムイオン二次電池について、レート特性およびサイクル特性を評価した。結果を表1に示す。

[0070]（実施例2）

非水系二次電池機能層用スラリー組成物の調製の際に、更に非導電性粒子としてのアルミナ（住友化学社製、製品名「AKP30」、体積平均粒子径：300 nm）300部を使用した以外は、実施例1と同様にして、結着材、非水系二次電池機能層用スラリー組成物、機能層を備えるセパレータ、負極、正極、および二次電池を作製し、各種評価を行った。結果を表1に示す。

[0071]（実施例3）

非水系二次電池機能層用スラリー組成物の調製の際に、メラミン化合物として、メラミンシアヌレートAに代えてメラミンシアヌレートB（体積平均粒子径：270 nm）を使用した以外は、実施例1と同様にして、結着材、非水系二次電池機能層用スラリー組成物、機能層を備えるセパレータ、負極、正極、および二次電池を作製し、各種評価を行った。結果を表1に示す。

[0072]（実施例4）

非水系二次電池機能層用スラリー組成物の調製の際に、結着材として、重合体Aに代えて、下記のようにして調製した重合体Bを使用し、メラミン化合物として、メラミンシアヌレートAに代えてメラミンシアヌレートC（体積平均粒子径：50nm）を使用した以外は、実施例1と同様にして、非水系二次電池機能層用スラリー組成物、機能層を備えるセパレータ、負極、正極、および二次電池を作製し、各種評価を行った。結果を表1に示す。

<結着材（重合体B）の調製>

攪拌機を備えた反応器に、イオン交換水300部、乳化剤としてラウリル硫酸ナトリウム（花王ケミカル社製、製品名「エマール2F」）1.5部、並びに、（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体としてのn-ブチルアクリレート94部、ニトリル基含有単量体としてのアクリロニトリル2部、カルボン酸基含有単量体としてのメタクリル酸2部、ヒドロキシル基含有単量体としてのN-ヒドロキシメチルアクリルアミド1部およびエポキシ基含有単量体単位としてのアリルグリシジルエーテル1部を投入し、気相部を窒素ガスで置換し、70℃に昇温した。その後、過硫酸アンモニウム0.8部を添加して2時間攪拌した。次いで、さらに80℃で3時間攪拌して反応を終了し、結着材としての重合体B（非水溶性）を含む水分散液を得た。

[0073]（実施例5）

以下のようにして作製した、機能層を備えるセパレータ使用した以外は、実施例4と同様にして、結着材、非水系二次電池機能層用スラリー組成物、負極、正極、および二次電池を作製し、各種評価を行った。結果を表1に示す。

<機能層を備えるセパレータの作製>

ポリエチレン製のセパレータ基材（厚み：12μm、透気度：100秒／100ccAir、微多孔膜）を、調製したスラリー組成物中に2分間浸漬した後、スラリー組成物中から取り出し、表面の余分なスラリー組成物をかき落とした。その後、50℃のオーブンで1分間乾燥し、両面に機能層を備えるセパレータを作製した（片面当たりの機能層の厚み：1μm）。このセ

パレータを用いて、機能層とセパレータ基材の密着性、セパレータの透過性、セパレータ基材内部におけるスラリー組成物の乾燥物の有無を評価した。結果を表1に示す。

[0074] (実施例6)

非水系二次電池機能層用スラリー組成物の調製の際に、更に非導電性粒子としてのアルミナ（日本アエロジル社製、製品名「AEROXIDE（登録商標） Alu65」、体積平均粒子径：25nm）300部を使用した以外は、実施例5と同様にして、結着材、非水系二次電池機能層用スラリー組成物、機能層を備えるセパレータ、負極、正極、および二次電池を作製し、各種評価を行った。結果を表1に示す。

[0075] (実施例7)

非水系二次電池機能層用スラリー組成物の調製の際に、メラミン化合物として、メラミンシアヌレートAに代えてアンメリンA（体積平均粒子径：190nm）を使用した以外は、実施例1と同様にして、結着材、非水系二次電池機能層用スラリー組成物、機能層を備えるセパレータ、負極、正極、および二次電池を作製し、各種評価を行った。結果を表1に示す。

[0076] (実施例8)

非水系二次電池機能層用スラリー組成物の調製の際に、メラミン化合物として、メラミンシアヌレートCに代えてアンメリンB（体積平均粒子径：50nm）を使用した以外は、実施例5と同様にして、結着材、非水系二次電池機能層用スラリー組成物、機能層を備えるセパレータ、負極、正極、および二次電池を作製し、各種評価を行った。結果を表1に示す。

[0077] (実施例9)

非水系二次電池機能層用スラリー組成物の調製の際に、メラミン化合物として、メラミンシアヌレートAに代えてメラミンA（体積平均粒子径：190nm）を使用した以外は、実施例1と同様にして、結着材、非水系二次電池機能層用スラリー組成物、機能層を備えるセパレータ、負極、正極、および二次電池を作製し、各種評価を行った。結果を表2に示す。

[0078] (実施例 10)

非水系二次電池機能層用スラリー組成物の調製の際に、メラミン化合物として、メラミンシアヌレートCに代えてメラミンB（体積平均粒子径：50 nm）を使用した以外は、実施例5と同様にして、結着材、非水系二次電池機能層用スラリー組成物、機能層を備えるセパレータ、負極、正極、および二次電池を作製し、各種評価を行った。結果を表2に示す。

[0079] (実施例 11～12)

非水系二次電池機能層用スラリー組成物の調製の際に、結着材とメラミンシアヌレートAの配合量をそれぞれ表2のように変更した以外は、実施例1と同様にして、結着材、非水系二次電池機能層用スラリー組成物、機能層を備えるセパレータ、負極、正極、および二次電池を作製し、各種評価を行った。結果を表2に示す。

[0080] (実施例 13)

<結着材（重合体C）の調製>

攪拌機を備えた反応器に、イオン交換水70部、乳化剤としてラウリル硫酸ナトリウム（花王ケミカル社製、製品名「エマール2F」）0.15部、並びに過流酸アンモニウム0.5部を、それぞれ供給し、気相部を窒素ガスで置換し、60℃に昇温した。

一方、別の容器でイオン交換水50部、乳化剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.5部、並びに、（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体としての2-エチルヘキシルアクリレート94部、ニトリル基含有単量体としてのアクリロニトリル2部、カルボン酸基含有単量体としてのメタクリル酸2部、ヒドロキシル基含有単量体としてのN-ヒドロキシメチルアクリルアミド1部およびエポキシ基含有単量体単位としてのアリルグリシジルエーテル1部を混合して単量体組成物を得た。この単量体組成物を4時間かけて前記反応器に連続的に添加して重合を行った。添加中は、60℃で反応を行った。添加終了後、さらに70℃で3時間攪拌して反応を終了し、結着材としての重合体C（非水溶性）を含む水分散液を得た。

そして、得られた結着材の体積平均粒子径およびガラス転移温度を測定した。結果を表2に示す。また、得られた結着材のカルボン酸基含有量およびニトリル基含有量を、それぞれ、カルボン酸基含有単量体としてのメタクリル酸の仕込み量とニトリル基含有単量体としてのアクリロニトリルの仕込み量から算出した。結果を表2に示す。

<カップリング処理メラミン化合物（カップリング処理メラミンシアヌレートA）の調製>

ヘキサン100部に対し、メラミンシアヌレートA100部およびカップリング剤としてのγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン1.5部を加え室温で30分攪拌した。攪拌終了後、乾燥によりヘキサンを除去し、カップリング処理メラミンシアヌレートAを得た。

<非水系二次電池機能層用スラリー組成物の調製>

重合体Cの水分散液50部（固形分相当）と、カップリング処理メラミンシアヌレートA50部（体積平均粒子径：190nm）と、濡れ剤（花王社製、製品名「エマルゲン（登録商標）120」）5部と、イオン交換水600部とを、スリーワンモーターで30分間攪拌し、スラリー組成物を調製した。

<機能層を備えるセパレータの作製>

ポリプロピレン製のセパレータ基材（日本バイリーン社製、製品名「FT-300」、厚み：160μm、不織布）上に、上述で得られたスラリー組成物をグラビアコーターで塗布し、温度50℃で3分間乾燥させて、セパレータ基材の片面に機能層を有するセパレータ（機能層の厚み：3μm）を得た。このセパレータを用いて、機能層とセパレータ基材の密着性、セパレータの透過性、セパレータ基材内部におけるスラリー組成物の乾燥物の有無を評価した。結果を表2に示す。

<負極、正極、および二次電池の作製>

上記のようにして作製した、機能層を備えるセパレータ使用した以外は、実施例1と同様にして、負極、正極、および二次電池を作製し、各種評価を

行った。結果を表2に示す。

[0081] (実施例14)

非水系二次電池機能層用スラリー組成物の調製の際に、更に非導電性粒子としてのアルミナ（住友化学社製、製品名「AKP30」、体積平均粒子径：300nm）300部を使用した以外は、実施例13と同様にして、結着材、非水系二次電池機能層用スラリー組成物、機能層を備えるセパレータ、負極、正極、および二次電池を作製し、各種評価を行った。結果を表2に示す。

[0082] (実施例15)

非水系二次電池機能層用スラリー組成物の調製の際に、メラミン化合物として、カップリング処理メラミンシアヌレートAに代えてメラミンシアヌレートAを使用し、更に非導電性粒子としてのアルミナ（住友化学社製、製品名「AKP30」、体積平均粒子径：300nm）300部を使用した以外は、実施例13と同様にして、結着材、非水系二次電池機能層用スラリー組成物、機能層を備えるセパレータ、負極、正極、および二次電池を作製し、各種評価を行った。結果を表2に示す。

[0083] (実施例16)

非水系二次電池機能層用スラリー組成物の調製の際に、メラミン化合物として、カップリング処理メラミンシアヌレートAに代えて、下記のようにして調製したカップリング処理メラミンシアヌレートBを使用し、更に非導電性粒子としてのアルミナ（住友化学社製、製品名「AKP30」、体積平均粒子径：300nm）300部を使用した以外は、実施例13と同様にして、結着材、非水系二次電池機能層用スラリー組成物、機能層を備えるセパレータ、負極、正極、および二次電池を作製し、各種評価を行った。結果を表2に示す。

<カップリング処理メラミン化合物（カップリング処理メラミンシアヌレートB）の調製>

ヘキサン100部に対し、メラミンシアヌレートB100部およびカップ

リング剤としてのγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 1.5部を加え室温で30分攪拌した。攪拌終了後、乾燥によりヘキサンを除去し、カップリング処理メラミンシアヌレートBを得た。

[0084] (実施例17)

非水系二次電池機能層用スラリー組成物の調製の際に、メラミン化合物として、カップリング処理メラミンシアヌレートAに代えて、下記のようにして調製したカップリング処理メラミンシアヌレートCを使用し、更に非導電性粒子としてのアルミナ（住友化学社製、製品名「AKP30」、体積平均粒子径：300nm）300部を使用した以外は、実施例13と同様にして、結着材、非水系二次電池機能層用スラリー組成物、機能層を備えるセパレータ、負極、正極、および二次電池を作製し、各種評価を行った。結果を表3に示す。

＜カップリング処理メラミン化合物（カップリング処理メラミンシアヌレートC）の調製＞

ヘキサン100部に対し、メラミンシアヌレートC100部およびカップリング剤としてのγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 1.5部を加え室温で30分攪拌した。攪拌終了後、乾燥によりヘキサンを除去し、カップリング処理メラミンシアヌレートCを得た。

[0085] (実施例18)

実施例1と同様にして結着材（重合体A）を調製した。そして、非水系二次電池機能層用スラリー組成物の調製の際に、結着材として、重合体Cに代えて、重合体Aを使用した以外は、実施例13と同様にして、非水系二次電池機能層用スラリー組成物、機能層を備えるセパレータ、負極、正極、および二次電池を作製し、各種評価を行った。結果を表3に示す。

[0086] (実施例19)

実施例1と同様にして結着材（重合体A）を調製した。そして、非水系二次電池機能層用スラリー組成物の調製の際に、結着材として、重合体Cに代えて、重合体Aを使用し、メラミン化合物として、カップリング処理メラミ

ンシアヌレートAに代えてメラミンシアヌレートAを使用した以外は、実施例13と同様にして、非水系二次電池機能層用スラリー組成物、機能層を備えるセパレータ、負極、正極、および二次電池を作製し、各種評価を行った。結果を表3に示す。

[0087] (実施例20)

機能層を備えるセパレータの作製の際に、ポリプロピレン製のセパレータ基材に代えて、セルロース製のセパレータ基材（ダイセル社製、製品名「セリッシュKY-100G」、厚み：20 μ m、不織布）を使用した以外は、実施例13と同様にして、非水系二次電池機能層用スラリー組成物、機能層を備えるセパレータ、負極、正極、および二次電池を作製し、各種評価を行った。結果を表3に示す。

[0088] (実施例21)

機能層を備えるセパレータの作製の際に、ポリプロピレン製のセパレータ基材に代えて、ポリエステル製のセパレータ基材（阿波製紙社製、製品名「ピュアリー」、厚み：30 μ m、不織布）を使用した以外は、実施例13と同様にして、非水系二次電池機能層用スラリー組成物、機能層を備えるセパレータ、負極、正極、および二次電池を作製し、各種評価を行った。結果を表3に示す。

[0089] (比較例1)

非水系二次電池機能層用スラリー組成物の調製の際に、メラミンシアヌレートAを使用せず、結着材（重合体A）の配合量を100部とした以外は、実施例1と同様にして、結着材、非水系二次電池機能層用スラリー組成物、機能層を備えるセパレータ、負極、正極、および二次電池を作製し、各種評価を行った。結果を表3に示す。

[0090] (比較例2)

非水系二次電池機能層用スラリー組成物の調製の際に、メラミンシアヌレートCを使用せず、結着材（重合体B）の配合量を100部とした以外は、実施例5と同様にして、結着材、非水系二次電池機能層用スラリー組成物、

機能層を備えるセパレータ、負極、正極、および二次電池を作製し、各種評価を行った。結果を表3に示す。

[0091] (比較例3)

非水系二次電池機能層用スラリー組成物の調製の際に、メラミン化合物として、メラミンシアヌレートAに代えてメラミンシアヌレートD（体積平均粒子径：1000nm）を使用した以外は、実施例1と同様にして、結着材、非水系二次電池機能層用スラリー組成物、機能層を備えるセパレータ、負極、正極、および二次電池を作製し、各種評価を行った。結果を表3に示す。

[0092] なお、以下に示す表1～3中、

「PP」は、ポリプロピレン製のセパレータ基材を示し、

「PE」は、ポリエチレン製のセパレータ基材を示し、

「CE」は、セルロース製のセパレータ基材を示し、

「PEs」は、ポリエステル製のセパレータ基材を示す。

[0093]

[表1]

	種類	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
		重合体 A	重合体 A	重合体 A	重合体 B	重合体 B	重合体 B	重合体 A	重合体 B
スラリ組成物	官能基	カルボン酸基 ニトリル基 エポキシ基 ヒドロキシ基	カルボン酸基 ニトリル基 エポキシ基 ヒドロキシ基	カルボン酸基 ニトリル基 エポキシ基 ヒドロキシ基	カルボン酸基 ニトリル基 エポキシ基 ヒドロキシ基	カルボン酸基 ニトリル基 エポキシ基 ヒドロキシ基	カルボン酸基 ニトリル基 エポキシ基 ヒドロキシ基	カルボン酸基 ニトリル基 エポキシ基 ヒドロキシ基	カルボン酸基 ニトリル基 エポキシ基 ヒドロキシ基
	カルボン酸基含有量 [mmol/g]	0.57	0.57	0.57	0.57	0.57	0.57	0.57	0.57
	ニトリル基含有量 [mmol/g]	2.57	2.57	2.57	2.57	2.57	2.57	2.57	2.57
	体積平均粒子径 [nm]	190	190	190	50	50	50	190	50
	ガラス転移温度 [°C]	-40	-40	-40	-40	-40	-40	-40	-40
メラミン化合物	配合量 [質量部]	50	50	50	50	50	50	50	50
	種類	メラミン シアヌレート A	メラミン シアヌレート A	メラミン シアヌレート B	メラミン シアヌレート C	メラミン シアヌレート C	メラミン シアヌレート C	アンメリン A	アンメリン B
	体積平均粒子径 [nm]	190	190	270	50	50	50	190	50
	配合量 [質量部]	50	50	50	50	50	50	50	50
	種類	—	アルミナ	—	—	—	アルミナ	—	—
非導電性粒子	体積平均粒子径 [nm]	—	300	—	—	—	25	—	—
	配合量 [質量部]	—	300	—	—	—	300	—	—
	種類	PP	PP	PP	PP	PE	PE	PP	PE
	構造	微多孔膜	微多孔膜	微多孔膜	微多孔膜	微多孔膜	微多孔膜	微多孔膜	微多孔膜
	内部における乾燥物の有無	無し	無し	無し	無し	有り	有り	無し	有り
セパレータ基材	種類	PP	PP	PP	PP	PE	PE	PP	PE
	構造	微多孔膜	微多孔膜	微多孔膜	微多孔膜	微多孔膜	微多孔膜	微多孔膜	微多孔膜
	内部における乾燥物の有無	無し	無し	無し	無し	有り	有り	無し	有り
	種類	PP	PP	PP	PP	PE	PE	PP	PE
	構造	微多孔膜	微多孔膜	微多孔膜	微多孔膜	微多孔膜	微多孔膜	微多孔膜	微多孔膜
セパレータ特性	密着性	A	A	B	A	A	A	C	C
	透過性	A	A	A	A	A	A	A	A
	レート特性	A	A	C	A	A	A	A	A
	サイクル特性	A	A	A	A	A	A	A	A

[0094] [表2]

	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16
	重合体A	重合体B	重合体A	重合体A	重合体C	重合体C	重合体C	重合体C
種類								
官能基	カルボン酸基 ニトリル基 エポキシ基 ヒドロキシ基	カルボン酸基 ニトリル基 エポキシ基 ヒドロキシ基	カルボン酸基 ニトリル基 エポキシ基 ヒドロキシ基	カルボン酸基 ニトリル基 エポキシ基 ヒドロキシ基	カルボン酸基 ニトリル基 エポキシ基 ヒドロキシ基	カルボン酸基 ニトリル基 エポキシ基 ヒドロキシ基	カルボン酸基 ニトリル基 エポキシ基 ヒドロキシ基	カルボン酸基 ニトリル基 エポキシ基 ヒドロキシ基
スラリ組成物	カルボン酸基含有量 [mmol/g]	0.57	0.57	0.57	0.57	0.57	0.57	0.57
	ニトリル基含有量 [mmol/g]	2.57	2.57	2.57	2.57	2.57	2.57	2.57
	体積平均粒子径 [nm]	190	50	190	190	200	200	200
	ガラス転移温度 [°C]	-40	-40	-40	-40	-54	-54	-54
	配合量 [質量部]	50	50	85	20	50	50	50
メラミン化合物	種類	メラミンA	メラミンB	メラミン シアヌレートA	メラミン シアヌレートA	カップリング 処理メラミン シアヌレートA	メラミン シアヌレートA	カップリング 処理メラミン シアヌレートB
	体積平均粒子径 [nm]	190	50	190	190	190	190	270
	配合量 [質量部]	50	50	15	80	50	50	50
非導電性粒子	種類	—	—	—	—	アルミナ	アルミナ	アルミナ
	体積平均粒子径 [nm]	—	—	—	—	300	300	300
	配合量 [質量部]	—	—	—	—	300	300	300
セパレータ基材	種類	PP	PE	PP	PP	PP	PP	PP
	構造	微多孔膜	微多孔膜	微多孔膜	微多孔膜	不織布	不織布	不織布
	内部における 乾燥物の有無	無し	有り	無し	無し	有り	有り	有り
密着性	C	C	A	C	A	A	B	B
透過性	A	A	B	A	A	A	A	A
レート特性	A	A	B	A	A	A	B	A
サイクル特性	C	C	B	A	A	A	A	A

[0095] [表3]

実施例		実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20	実施例 21	比較例 1	比較例 2	比較例 3
スラリ組成物	種類	重合体C カルボン酸基 ニトリル基 エポキシ基 ヒドロキシシル基	重合体A カルボン酸基 ニトリル基 エポキシ基 ヒドロキシシル基	重合体A カルボン酸基 ニトリル基 エポキシ基 ヒドロキシシル基	重合体C カルボン酸基 ニトリル基 エポキシ基 ヒドロキシシル基	重合体C カルボン酸基 ニトリル基 エポキシ基 ヒドロキシシル基	重合体A カルボン酸基 ニトリル基 エポキシ基 ヒドロキシシル基	重合体B カルボン酸基 ニトリル基 エポキシ基 ヒドロキシシル基	重合体A カルボン酸基 ニトリル基 エポキシ基 ヒドロキシシル基
	官能基								
	カルボン酸基含有量 [mmol/g]	0.57	0.57	0.57	0.57	0.57	0.57	0.57	0.57
	ニトリル基含有量 [mmol/g]	2.57	2.57	2.57	2.57	2.57	2.57	2.57	2.57
	体積平均粒子径 [nm]	200	190	190	200	200	190	50	190
メラミン化合物	ガラス転移温度 [°C]	-54	-40	-40	-54	-54	-40	-40	-40
	配合量 [質量部]	50	50	50	50	50	100	100	50
	種類	カップリング 処理メラミン シアヌレートC	カップリング 処理メラミン シアヌレートA	メラミン シアヌレートA	カップリング 処理メラミン シアヌレートA	カップリング 処理メラミン シアヌレートA	—	—	メラミン シアヌレートD
	体積平均粒子径 [nm]	50	190	190	190	190	—	—	1000
非導電性粒子	配合量 [質量部]	50	50	50	50	50	—	—	50
	種類	アルミナ	—	—	—	—	—	—	—
	体積平均粒子径 [nm]	300	—	—	—	—	—	—	—
	配合量 [質量部]	300	—	—	—	—	—	—	—
セパレータ基材	種類	PP	PP	PP	CE	PEs	PP	PE	PP
	構造	不織布	不織布	不織布	不織布	不織布	微多孔膜	微多孔膜	微多孔膜
	内部における 乾燥物の有無	有り	有り	有り	有り	有り	無し	有り	無し
サイクル特性	密着性	B	B	B	A	B	D	D	D
	透過性	B	A	A	A	A	D	E	B
	レート特性	B	A	A	A	B	D	D	D
		A	A	A	A	A	D	D	D

[0096] 表 1 ～ 3 より、所定の官能基を有する結着材、および体積平均粒子径が所定の範囲内であるメラミン化合物を含み、結着材とメラミン化合物の合計中に占めるメラミン化合物の量が所定の範囲内であるスラリー組成物を用いた実施例 1 ～ 21 では、機能層とセパレータ基材が強固に密着し、且つ透過性に優れるセパレータを作製可能であることが分かる。更に当該セパレータを用いて、二次電池に優れたレート特性およびサイクル特性を発揮させ得ることが分かる。

一方、表 3 より、結着材を含むが、メラミン化合物を含まないバインダー組成物を用いた比較例 1 ～ 2 では、セパレータの機能層とセパレータ基材を強固に密着させることができず、且つセパレータの透過性も低下してしまうことが分かる。そして、当該セパレータを用いても、二次電池に優れたレート特性およびサイクル特性を発揮させることができないことが分かる。

また、表 3 より、体積平均粒子径が所定の値を超えるメラミン化合物を用いた比較例 3 では、セパレータの機能層とセパレータ基材を強固に密着させることができず、そして、当該セパレータを用いても、二次電池に優れたレート特性およびサイクル特性を発揮させることができないことが分かる。

産業上の利用可能性

[0097] 本発明によれば、セパレータ基材に対して強固に密着しうる機能層を形成可能であると共に、当該機能層を有するセパレータを備える非水系二次電池のレート特性を高めることも可能な非水系二次電池機能層用スラリー組成物を提供することができる。

また、本発明によれば、機能層とセパレータ基材が強固に密着しており、且つ非水系二次電池に優れたレート特性を発揮させ得る非水系二次電池用セパレータを提供することができる。

そして、本発明によれば、レート特性に優れる非水系二次電池を提供することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 結着材およびメラミン化合物を含み、
前記結着材が、カルボン酸基、ヒドロキシル基、アミノ基、エポキシ基、オキサゾリン基、スルホン酸基、ニトリル基、およびアミド基からなる群から選択される少なくとも1種の官能基を有する重合体であり、
前記メラミン化合物の体積平均粒子径が20nm以上300nm以下であり、
そして、前記結着材と前記メラミン化合物の合計中に占めるメラミン化合物の割合が、0.5質量%以上85質量%以下である、非水系二次電池機能層用スラリー組成物。
- [請求項2] 前記結着材の体積平均粒子径が、20nm以上300nm以下である、請求項1に記載の非水系二次電池機能層用スラリー組成物。
- [請求項3] 更に、非導電性粒子を含む、請求項1または2に記載の非水系二次電池機能層用スラリー組成物。
- [請求項4] セパレータ基材と、前記セパレータ基材上に機能層を備える非水系二次電池用セパレータであって、
前記機能層が、請求項1～3の何れかに記載の非水系二次電池機能層用スラリー組成物の乾燥物である、非水系二次電池用セパレータ。
- [請求項5] 前記セパレータ基材の内部に、前記乾燥物の一部が存在する、請求項4に記載の非水系二次電池用セパレータ。
- [請求項6] 前記セパレータ基材は、ポリオレフィン樹脂と芳香族ポリアミド樹脂の少なくとも一方を含む微多孔膜、またはポリオレフィン樹脂と芳香族ポリアミド樹脂の少なくとも一方を含む不織布である、請求項4または5に記載の非水系二次電池用セパレータ。
- [請求項7] 正極、負極、セパレータ、および電解液を備え、
前記セパレータが、請求項4～6の何れかに記載の非水系二次電池用セパレータである、非水系二次電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/032534

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. H01M2/16(2006.01)i, H01M10/0566(2010.01)i, H01M10/052(2010.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. H01M2/16, H01M10/0566, H01M10/052

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2019

Registered utility model specifications of Japan 1996-2019

Published registered utility model applications of Japan 1994-2019

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2015/097952 A1 (SONY CORP.) 02 July 2015, claims, paragraphs [0060], [0127], examples 1-52, 1-54, 6-7, 6-18 & US 2016/0240887 A1, claims, paragraphs [0071], [0138], examples 1-52, 1-54, 6-7, 6-18 & CN 105874642 A & KR 10-2016-0102409 A	1-7
Y	WO 2018/037867 A1 (NIPPON ZEON CO., LTD.) 01 March 2018, paragraphs [0048]-[0059] & US 2019/0207189 A1, paragraphs [0085]-[0102] & EP 3506394 A1 & CN 109565020 A & KR 10-2019-0042554 A	1-7



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
09.09.2019

Date of mailing of the international search report
17.09.2019

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/032534

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2017/094252 A1 (NIPPON ZEON CO., LTD.) 08 June 2017, paragraphs [0074]-[0076], [0126] & US 2018/0351149 A1, paragraphs [0084]-[0087], [0162], [0163] & EP 3386023 A1 & CN 108352575 A & KR 10-2018-0083339 A	1-7
Y	JP 2015-118841 A (SONY CORP.) 25 June 2015, claims, paragraph [0101] & US 2015/0179998 A1, claims, paragraph [0162] & CN 104733775 A & KR 10-2015-0072338 A	1-7
Y	JP 2018-106865 A (OJI HOLDINGS CORPORATION) 05 July 2018, paragraph [0096] (Family: none)	5
A	JP 2017-084651 A (NIPPON ZEON CO., LTD.) 18 May 2017, claims, paragraph [0030] (Family: none)	1-7
A	JP 2017-534138 A (CHINA AVIATION LITHIUM BATTERY CO., LTD.) 16 November 2017, claims & EP 3179540 A1, claims & WO 2017/063219 A1 & CN 105118970 A	1-7
A	WO 2015/068325 A1 (SONY CORP.) 14 May 2015, examples 11-52, 11-54 & US 2016/0254511 A1, examples 11-52, 11-54 & EP 3067981 A1 & KR 10-2016-0081903 A & CN 105684207 A	1-7
A	WO 2015/166621 A1 (SONY CORP.) 05 November 2015, examples 2-34 & US 2017/0110760 A1, examples 2-34 & CN 106104864 A	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M2/16(2006.01)i, H01M10/0566(2010.01)i, H01M10/052(2010.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M2/16, H01M10/0566, H01M10/052

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2015/097952 A1（ソニー株式会社） 2015.07.02, 特許請求の範囲, 段落 0060, 0127, 実施例 1-52, 1-54, 6-7, 6-18 & US 2016/0240887 A1, 特許請求の範囲, 段落 0071, 0138, 実施例 1-52, 1-54, 6-7, 6-18 & CN 105874642 A & KR 10-2016-0102409 A	1-7

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09.09.2019

国際調査報告の発送日

17.09.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

鈴木 雅雄

4 X

3493

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2018/037867 A1 (日本ゼオン株式会社) 2018.03.01, 段落 0048-0059 & US 2019/0207189 A1, 段落 0085-0102 & EP 3506394 A1 & CN 109565020 A & KR 10-2019-0042554 A	1-7
Y	WO 2017/094252 A1 (日本ゼオン株式会社) 2017.06.08, 段落 0074-0076, 0126 & US 2018/0351149 A1, 段落 0084-0087, 0162-0163 & EP 3386023 A1 & CN 108352575 A & KR 10-2018-0083339 A	1-7
Y	JP 2015-118841 A (ソニー株式会社) 2015.06.25, 特許請求の範囲, 段落 0101 & US 2015/0179998 A1, 特許請求の範囲, 段落 0162 & CN 104733775 A & KR 10-2015-0072338 A	1-7
Y	JP 2018-106865 A (王子ホールディングス株式会社) 2018.07.05, 段落 0096 (ファミリーなし)	5
A	JP 2017-084651 A (日本ゼオン株式会社) 2017.05.18, 特許請求の範囲, 段落 0030 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2017-534138 A (CHINA AVIATION LITHIUM BATTERY CO., LTD.) 2017.11.16, 特許請求の範囲 & EP 3179540 A1, 特許請求の範囲 & WO 2017/063219 A1 & CN 105118970 A	1-7
A	WO 2015/068325 A1 (ソニー株式会社) 2015.05.14, 実施例 11-52, 11-54 & US 2016/0254511 A1, 実施例 11-52, 11-54 & EP 3067981 A1 & KR 10-2016-0081903 A & CN 105684207 A	1-7
A	WO 2015/166621 A1 (ソニー株式会社) 2015.11.05, 実施例 2-34 & US 2017/0110760 A1, 実施例 2-34 & CN 106104864 A	1-7